

聚磷酸盐在食品工业中的应用

黃梅麗 江小梅

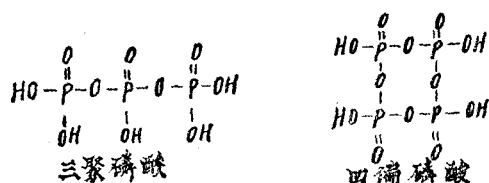
磷酸盐和聚磷酸盐不仅对食品的 pH 值具有缓冲作用，还与食品中的金属有络合能力，并能增加食品的吸附性，因此在食品工业中作为添加剂，能改善或提高食品各方面的工艺性质和质量。

在人体中，磷约占人体重量的1%。其中约有87.6%以上的磷构成骨盐，存在于骨骼和牙齿中。余下磷分布在体液和软组织中。尽管在体液中磷的含量较低，但在生理上它是组成细胞核蛋白和多种酶的重要成分，对糖类、脂肪和蛋白质的代谢起着重要的作用。

所以食品中添加聚磷酸盐，对增加食品的营养价值也是有益的。

一、聚磷酸盐种类及其性质

磷酸经强热（200~300℃）时就可发生脱水作用，生成焦磷酸（失去一分子水），三聚磷酸（失去二分子水）和四偏磷酸（失去四分子水）。这些酸都是由若干个磷酸分子通过氧原子连接起来的多酸。其结构有链状的和环状的如：



磷酸盐和聚磷酸盐其一般分子式为 $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 在式中M是一价金属离子, n是多磷酸盐中磷的原子数。环状聚偏磷酸盐分子通式是 $(MPO_3)_n$ 。

通常聚磷酸盐随着缩合程度的增加,其吸湿性增强,熔点降低,PH值下降,下表为常用的聚磷酸盐的主要物理性质,

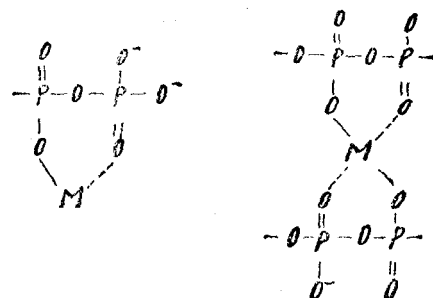
表 主要聚磷盐的物理性质

| 名称 | 分子式 | pH (1%溶液) | 总含盐 (%) | 溶解度 g/100ml (20°C) |
|--------|---|--------------|------------|-----------------------|
| 磷酸钠 | Na_3PO_4 | 12.0 | 45.3 | 14.1 |
| 焦磷酸钠 | $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 10.0~10.2 | 53.0 | 6.2 |
| 聚三磷酸钠 | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ | 9.5~9.8 | 57 | 13.2 |
| 六聚偏磷酸钠 | $(\text{NaPO}_3)_6$ | 6.4~6.6 | 68~69 | 17.0 |
| 酸性焦磷酸钠 | $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 4.2~4.6 | 63.5 | 12.0 |

磷酸及焦磷酸的酸性盐类为良好的固相酸化剂。作为酸化剂的主要磷酸盐有正磷酸一钠(NaH_2PO_4)、磷酸一钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 、磷酸氢钠铝 $[\text{NaH}_2\text{Al}_3(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 及酸性焦磷酸钠($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)但是链式的酸性聚磷酸盐类缓冲范围较窄($\text{pH}5.5 \sim 7.5$)不能作为酸化剂,同时制备也较困难。

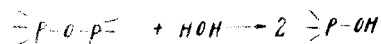
磷酸盐及焦磷酸盐的阴离子适合于 pH 在 2~3, 5.5~7.5 及 10~12 三种范围的缓冲剂。但聚磷酸盐的阴离子在 PH5.5~7.5 范围, 其缓冲力随链长度的增加而减少, 这是由于聚磷酸盐末端的羟基解离出较弱的氢离子。

磷酸盐和聚磷酸盐具有较强的络合能力，与许多金属离子如Fe、Cu、Mg、Ca等能形成可溶性络合物。



三聚磷酸钠和六偏磷酸钠对钙、镁络合能力强、焦磷酸盐对铜、铁络合能力强。

聚磷酸盐在水溶液中由于温度、pH、金属催化剂和磷酸分解酶等因素的影响，能发生不同程度的水解，最后形成单体正磷酸盐：



聚磷酸盐具有高分子性质，在水中可分散为胶体溶液，可吸附不溶性的物质或被吸附于不溶性物质的粒子表面，因而能使难溶性的物质能稳定地悬浊、分散或乳化于溶液中。

二、聚磷酸盐在食品加工中应用

（一）聚磷酸盐在菜果加工中应用

1. 防止菜果酶促褐变

在较浅色的菜果中如马铃薯、苹果、香蕉等当它们发生机械性损伤或去皮后，由于多酚类物质在酶促下，易氧化生成黑色素，使产品色泽加深，这种现象称为酶促褐变。酶促褐变可以在添加聚磷酸盐后而减少或抑制其反应。因为聚磷酸盐除了能改变pH值外（多酚氧化酶最适宜的pH范围是6~7之间），还能与酚酶的铜辅基进行络合作用，从而抑制酚酶活性。但作为褐变抑制剂来说，单独使用聚磷酸盐效果不很显著，所以通常与亚硫酸氢钠混合使用。如美国专利使用0.25%焦磷酸钠和亚硫酸盐的混合液，可以防止新鲜去皮菜果类的酶促褐变。红色水果如草莓等在烫漂之前加入2%碱性磷酸盐，可以防止产品果酱或果冻的变黑。蕃茄酱、蕃茄泥、蕃茄汁经同样处理亦可保存鲜艳的色泽。

2. 保护菜果的天然色泽

绿色的菜果在制罐或冷冻前用磷酸二钠处理可以缓冲pH、防止脱镁叶绿素的生成，以保存绿色菜果的色泽。

甜薯类的色泽对pH比较敏感，试验结果表明，甜薯类在加工、冷冻、脱水及制罐时用焦磷酸钠处理、调整其适当的pH值，则可以完全保持天然色泽。

3. 软化菜果组织

焦磷酸盐、聚三磷酸盐、六偏磷酸盐及其它聚合磷酸盐如果加入于浸渍用水或烫漂用水中，可使菜果组织保持细嫩，这是因为聚磷酸盐可以与菜果表皮中钙发生络合，可以减少表皮坚硬程度。如豆类种皮比较硬厚、以往需要经过长时间的浸渍，或用小苏打进行处理，使用小苏打超过豆类重量的0.4%时，就会有不愉快小苏打气味存在，而使用聚磷酸盐不但可使菜果组织软化，而且还可以防止变色。不过添加量必须适当，过量也会使表皮过于软化且使汤液混浊。

（二）聚磷酸盐可以增加食品的抗氧化性

一般食品组织中均含有天然的微量金属，也由于加工过程中受加工用水、或受加工设备的影响存在有微量的金属（如铜、铁等）。这些金属都是菜果在加工或贮藏过程中维生素C的氧化破坏的催化剂，也是油脂氧化酸败；天然色素（类胡萝卜素，花麦素等）氧化褪色的催化剂。用聚磷酸盐处理可使金属离子与它发生络合作用，形成可络性络合物，从而抑制了金属离子活性、降低金属离子催化能力，以达到防止维生素C、油脂、色素等因氧化而造成食品质量的降低。

（三）聚磷酸盐可以增加肉制品的持水性

肉类在加工过程中，肉内的水分能否保存不仅影响肉制品的质量，而且也是决定肉质好坏的一个重要因素。焦磷酸钠和三聚磷酸钠可以提高肉制品的持水性。聚磷酸盐溶液呈碱性，本身对pH值还具有缓冲作用，由于添加聚磷酸盐、则可以使肉制品的pH值或多或少向碱性转移，通常肉制品的持水性在pH5.5左右时最低（接近肉蛋白质的等电点），当其向酸性或碱性转移时，可以使持水性提高。因为在酸性或碱性介质中能破坏蛋白质的盐键，增加电荷的排斥力，减少蛋白质网状结构，从而可以有更多水分子能与

蛋白质分子中极性基团形成氢键结合。

增加肉类的持水性还由于聚磷酸盐能与多价金属离子进行络合,使原来与肌肉结构蛋白质结合的钙和镁离子与聚磷酸盐发生络合,使蛋白质分子中的羧基被释放出来,并由于游离的羧基之间静电的相互排斥,使蛋白质结构松弛,这样可以使较多的水分子被吸收。

聚磷酸盐是多价阴离子的化合物,因而在较低的浓度下,可具有较高的离子强度。使肌动球蛋白在一定离子强度范围内溶解性增加,并转变为溶胶状态,因而提高了肉制品的持水性。因此添加聚磷酸盐增加肉制品持水性是多方面作用的综合结果。

焦磷酸盐可因肌肉中的焦磷酸分解酶的作用分解而失去其上述的效能。

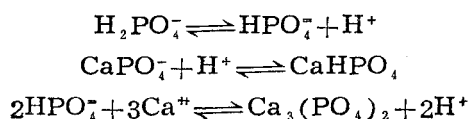
聚磷酸盐使用量一般为肉量的0.1~0.4%,使用量过高不仅影响肉制品的风味,而且对肉制品的呈色效果也不好。

(四) 聚磷酸盐能增加炼乳的热稳定性

正常炼乳经过合理的预热和灭菌的处理是不会发生凝固,只有加热到136~150°C时才开始有凝固。但是有时炼乳的热稳定性较低,在加热到120°C~130°C或更低温度,就会出现凝固。如在热咖啡中加入炼乳会生成羽毛状的凝固物,这是炼乳经常出现的一种缺陷。

炼乳的热稳定性与盐类平衡之间有密切的关系。钙、镁与磷酸、碳酸、柠檬酸盐之间保持适当的平衡、其热稳定性高,加热不会凝固。如果钙、镁过剩,或pH值较低,破坏了炼乳中无机盐的平衡、使钙、镁从胶体状态转变为可溶性状态,从而使钙、镁与酪蛋白结合成不溶性的钙、镁酪蛋白。

磷酸盐和聚磷酸盐可调节盐类的平衡,同时具有缓冲pH的作用:

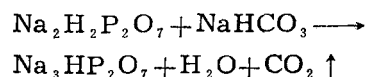


因此,磷酸盐和聚磷酸盐可以调节炼乳中盐类平衡,并可抑制炼乳在加工和贮存过程中的pH变化,从而可以提高炼乳的热稳定性。

(五) 聚磷酸盐可以作为食品的膨松剂

膨松剂是生产糕点、饼干中的主要添加剂。通常在和面过程中加入膨松剂,当烘烤加工时膨松剂受热分解,产生气体使面坯内部形成均匀的致密的多孔组织,从而使产品具酥脆或膨松的特点。

膨松剂一般多采用碱性膨松剂如碳酸氢铵和碳酸氢钠(小苏打)等。碳酸氢铵在热分解时产生的气体量大,掌握不当,容易造成产品过于疏松甚至表面会出现大的空洞,同时还会使产品产生不良气味。而碳酸氢钠在热分解后,有碳酸钠的残留,使产品呈碱性,会影响产品的口味,颜色和营养价值。如用酸性焦磷酸钠与碳酸氢钠合用,可降低产品的碱性,因为酸性焦磷酸钠和碳酸氢钠发生中和反应或复分解反应也能产生气体,其反应如下:



所以应用酸性焦磷酸盐与碳酸氢钠混合使用,可以充分提高膨松剂的效果,并能缓冲pH和提高面团的粘弹性以有益于食品口味的改进。

(六) 聚磷酸盐对食品具有一定抗菌能力

碱金属聚磷酸盐一般含有16~34个磷酸根具有抗菌能力,可以抑制葡萄、苹果、鸭梨及蜜柑果汁的霉菌及酵母的生长。多数微生物在酸性环境中耐热比较低,因此利用磷酸或酸性磷酸盐进行酸化,可以缩短很多罐头食品加热杀菌的时间。

Postetal (1968) 采用多种磷酸盐类研究抑制霉菌的试验,发现聚四磷酸钠较焦磷酸四钠,六偏磷酸钠及聚三磷酸钠具有较好的抗菌效果。

试验还指出,如使用山梨酸或安息香酸钠作为防腐剂时,添加适量的磷酸或磷酸一钠、磷酸一钙,可以增强其防腐的效果。因为金属离子可以和上述防腐剂形成盐类而降低防腐能力,添加磷酸盐后则可与金属进行络合从而可以防止金属与防腐剂生成盐类而提高其防腐的效果。

(七)聚磷酸盐可以提高食品的分散性和乳化性

聚磷酸盐是亲水性胶体,它可吸附不溶性物质或被附着不溶性物质表面,使中性电荷的粒子成为带电荷状态,提高悬浮物的分散性,从而可以防止出现沉淀。在果汁和啤酒

中添加聚磷酸盐可以防止浑浊和形成沉淀。

除此以外,聚磷酸盐还可以促进蔗糖的转化以提高其甜度,相应地可以减少蔗糖的用量。适用于水果糖渍罐头、糖浆、酱类、糕点等加工。聚磷酸钠还可以改进果冻的透明度,而不致影响凝胶的强度;用聚三磷酸钠或六偏磷酸钠处理苹果、山楂及柑桔类的果浆,可以与果胶中存在的钙质结合,便于果胶质的提取;用磷酸一钙处理蕃茄还可以使蕃茄罐头组织硬度增加。

所以聚磷酸盐在食品工业中对改进食品的性质和提高食品的质量具有多方面的优点,是一类比较理想的食品的添加剂。

花生蛋白质的热变性研究

广西师范大学 陈元发

桂林地区教师进修学院 秦日中

花生是一种蛋白质含量高达25~36%的油料作物,长期以来,主要用于榨油,残留在麸饼中的蛋白质达50%以上。由于受热变性,难以分离食用,大都用作饲料和肥料。

为了满足人类对蛋白质不断增长的需要,人们积极进行植物蛋白质的利用研究。对于花生蛋白质的分离利用,一般地都企图避开热的影响因素,而提出了在常温下,用溶剂法^[1,2]、水化法^[3]和水溶法^[4,5,6,7]等工艺路线。而传统的热榨法,是否也能够避免或降低蛋白质的热变性,在提取油脂的同时能分离出高蛋白,以及如何控制花生蛋白质的热变性,这都是值得研究的课题。

本世纪50年代前,人们主要对水溶态蛋白质的热变性进行了研究,H.Chick,C.J.Martin等人认为加热变性作用是单分子反应^[8,9,10,11,12]。六十年代,苏联科学家U·U列纳尔斯基等人对谷物蛋白质的热变性速度进行了研究^[13]。他的实验证明了,凝胶态蛋白质的热变性作用比蛋白质溶液慢

得多,加热温度和谷物的含水量对变性速度有显著影响。并认为,谷物蛋白质的热变性作用是随着水的化合而产生的,因此是双分子反应。

花生蛋白质主要为花生球蛋白和伴花生球蛋白。一些榨油工艺资料认为,加热到60°C左右,油料中的蛋白质就开始凝聚。而一些研究者将花生蛋白质水溶液加热至100°C,达1小时,甚至1.5小时,水溶性蛋白质含量不变。B.B.Ключкин等^[14]在对向日葵籽仁的蛋白质溶解度变化速度常数的测定研究中认为,为了保持蛋白质的不变性,而在生产的条件下,水热处理的温度不能高于105~110°C。这些研究者,均未提及温度和物料含水量的综合影响。

本研究的目的,是通过对天然的花生蛋白质热变性研究,进一步探讨花生蛋白质的热变性规律,作为对花生仁提取油脂和分离蛋白质的热处理工艺的理论 and 实践的根据,本研究对蛋白质的加工、贮藏及进一步探讨